

10/511157

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/087110 A1**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07F 9/30**,  
C07C 211/62, C07F 9/54, C07D 233/58Föhrenkamp 3, 45481 Mülheim/Ruhr (DE). **SARTORI**,  
Peter [DE/DE]; Zur Ludwigshöhe 28, 86919 Utting (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02740

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**;  
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. März 2003 (17.03.2003)(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 16 997.7 16. April 2002 (16.04.2002) DE(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter  
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WELZ-BIERMANN**,  
Urs [DE/DE]; Rebenstrasse 103, 64646 Heppenheim  
(DE). **IGNATYEV, Nikolai** [UA/DE]; Prinzenstrasse 104,  
47058 Duisburg (DE). **WEIDEN, Michael** [DE/DE];  
Langgaesserweg 48, 64285 Darmstadt (DE). **HEIDER**,  
Udo [DE/GB]; 4 Wintwerth Grange, Winchester SO22 4HZ  
(GB). **KUCHERYNA, Andriy** [UA/DE]; Wörthstrasse  
6, 47053 Duisburg (DE). **WILLNER, Helge** [DE/DE];

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF BIS(PERFLUOROALKYL)PHOSPHINIC ACIDS AND THE SALTS  
THEREOF(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BIS(PERFLUOROALKYL)PHOSPHINSÄUREN UND DEREN  
SALZE(57) Abstract: The invention relates to a method for producing bis(perfluoroalkyl)phosphinic acids, according to which at least one  
difluorotris(perfluoroalkyl)phosphorane or at least one trifluorobis(perfluoroalkyl)phosphorane is reacted with hydrogen fluoride  
in a suitable reaction medium and the obtained reaction mixture is heated. The invention also relates to salts of the bis(perfluoro-  
alkyl)phosphinic acids and the use thereof.(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren  
umfassend zumindest die Umsetzung wenigstens eines Difluortris(perfluoralkyl)phosphorans oder wenigstens eines Trifluorbis(per-  
fluoralkyl)phosphorans mit Fluorwasserstoff in einem geeigneten Reaktionsmedium und das Erhitzen des so erhaltenen Reaktions-  
gemisches. Die Erfindung betrifft auch Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren sowie deren Verwendung.

WO 03/087110 A1

## Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren und deren Salze

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
5 Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren umfassend zumindest die Umsetzung  
wenigstens eines Difluortris(perfluoralkyl)phosphorans oder wenigstens  
eines Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphorans mit Fluorwasserstoff in einem  
geeigneten Reaktionsmedium und das Erhitzen des so erhaltenen  
10 Reaktionsgemisches. Die Erfindung betrifft auch Salze der  
Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren sowie deren Verwendungen.

Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren sind seit langem bekannt und eignen sich  
zur Herstellung verschiedener Chemikalien, wie beispielsweise  
entsprechender Methylester, die starke Methylierungsreagenzien darstellen  
15 (N. V. Pavlenko et al., Zh. Obshch. Khim., 59, Nr. 3 (1989), Seiten 534-  
537).

Die Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren und ihre entsprechenden Salze  
finden ferner Verwendung aufgrund ihrer oberflächenaktiven Wirkung (DE-  
OS 22 33 941; N.N. Kalibabchuk et al., Teor. Eksp. Khim., 11, Nr. 6 (1975),  
20 Seiten 838-841; N.N. Kalibabchuk et al., Ukr. Khim. Zh., 44, Nr. 1 (1978),  
Seiten 67-70) sowie in Brennstoffzellen (T. Mahmood, Inorganic Chemistry,  
25 (1986), Seiten 3128-3131).

Das Lithiumsalz der Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure ist ein  
25 vielversprechender Kandidat für die Verwendung als Leitsalz in  
Lithiumbatterien (F. Kita et al., Proc. Electrochem. Soc., 99-25, (2000),  
Seiten 480-484; F. Kita et al., J. Power Sources, 90, Nr. 1 (2000), Seiten  
27-32).

30 Die Herstellung von Bis(trifluormethyl)phosphinsäure gelingt durch die  
Hydrolyse von schwer zugänglichem Bis(trifluormethyl)phosphortrichlorid

(H. J. Emeleus et al., J. Chem. Soc. (1955), Seiten 563-574). Die höheren Homologen der Bis(trifluormethyl)phosphinsäure wurden aus den entsprechenden Difluortris(perfluoralkyl)phosphoranen gewonnen (V. Ya. Semenii et al., U.S.S.R.-Patent 498,311).

5

In der Literatur sind im wesentlichen zwei verschiedene Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren bekannt.

10

Gemäß dem ersten Verfahren erfolgt in einem ersten Schritt die Umsetzung eines Difluortris(perfluoralkyl)phosphorans mit Hexamethyldisiloxan zu dem entsprechenden Phosphinoxid. In einem zweiten Schritt folgt dann die Hydrolyse zu der entsprechenden Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure. Dieses Verfahren weist den Nachteil auf, daß die Temperatur während der Hydrolyse sehr exakt kontrolliert und geregelt werden muß und üblicherweise nur geringste Mengen der gewünschten Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure erhalten werden (T. Mahmood, Inorganic Chemistry, 25 (1986), Seiten 3128-3131; U.S.S.R.-Patent, 498,311; Seiten 57-61; T. Mahmood et al., Inorganic Chemistry, 27 (1988), Seiten 2913-2916).

15

20

Als weiteres Verfahren ist die direkte Hydrolyse von Difluortris(perfluoralkyl)phosphoranen zu Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren bekannt (T. Mahmood et al, Inorganic Chemistry, 27 (1988), Seiten 2913-2916). Nachteilig ist bei diesem Verfahren, daß die Hydrolyse aufgrund der sehr schlechten Mischbarkeit der Phosphorane mit Wasser, insbesondere der Phosphorane mit langen Alkylketten, nur sehr langsam abläuft und üblicherweise zu sehr komplexen Produktgemischen führt.

25

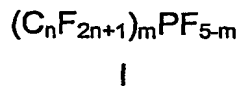
30

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die einfache und kostengünstige Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren in guten Ausbeuten ermöglicht. Vorzugsweise sollen die

Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren in hoher Reinheit erhalten werden. Eine weitere Aufgabe bestand in der Bereitstellung von Salzen der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren.

- 5 Diese Aufgabe wurde durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren gelöst, welches zumindest die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:
- 10 a) Umsetzung wenigstens eines Difluortris(perfluoralkyl)phosphorans oder wenigstens eines Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphorans mit Fluorwasserstoff in einem geeigneten Reaktionsmedium, und
- b) Erhitzen des gemäß a) erhaltenen Reaktionsgemisches.
- 15 Die Herstellung der Difluortris(perfluoralkyl)phosphorane und Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphorane kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen.
- Vorzugsweise werden diese Verbindungen durch elektrochemische Fluorierung geeigneter Ausgangsverbindungen hergestellt, wie in V. Ya. Semenii et al., Zh. Obshch.Khim., 55, Nr. 12 (1985), Seiten 2716-2720; N. Ignatiev, J. of Fluorine Chem., 103 (2000), Seiten 57-61 sowie der
- 20 WO 00/21969 beschrieben. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten als Teil der Offenbarung.
- 25 Es können auch Mischungen aus zwei oder mehr Difluortris(perfluoralkyl)phosphoranen und/oder zwei oder mehr Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphoranen in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen. Vorzugsweise kommt jeweils nur ein Difluortris(perfluoralkyl)phosphoran oder ein
- 30 Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphoran in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kommt wenigstens ein Difluortris(perfluoralkyl)phosphoran oder wenigstens ein Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphoran der allgemeinen Formel I



mit  $1 \leq n \leq 8$ , vorzugsweise  $1 \leq n \leq 4$  und  $m$  jeweils =2 oder 3 zum Einsatz.

Besonders bevorzugte Difluortris(perfluoralkyl)phosphoranverbindungen können ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran, Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran und Difluortris(n-heptafluorpropyl)phosphoran.

Als besonders bevorzugte Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphoranverbindung kann Trifluorbis(n-nonafluorbutyl)phosphoran in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen.

Die Umsetzung wenigstens eines Difluortris(perfluoralkyl)phosphorans oder wenigstens eines Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphorans mit Fluorwasserstoff in einem geeigneten Reaktionsmedium erfolgt bevorzugt gemäß einem Verfahren, wie es in der DE 101 30 940.6 beschrieben ist. Die entsprechende Beschreibung wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt als Teil der Offenbarung.

Die Temperatur für das Erhitzen des gemäß Verfahrensschritt a) erhaltenen Reaktionsgemisches im Verfahrensschritt b) beträgt bevorzugt Raumtemperatur bis 150 °C, besonders bevorzugt 100 °C bis 145 °C und ganz besonders bevorzugt 135 bis 140 °C.

Vorzugsweise wird das nach Verfahrensschritt a) erhaltene Reaktionsgemisch gemäß Verfahrensschritt b) für 1 bis 150 Stunden,

besonders bevorzugt für 10 bis 25 Stunden und ganz besonders bevorzugt für 18 bis 22 Stunden erhitzt.

5 Gegebenenfalls kann es vorteilhaft sein während des Erhitzens gemäß Verfahrensschritt b) erneut etwas von dem gleichen oder einem anderen Reaktionsmedium zu der Reaktionsmischung zu geben.

10 Um die Hydrolyse zu beschleunigen, kann man das gemäß Verfahrensschritt a) erhaltene Reaktionsgemisch bevorzugt auch in einer geschlossenen, druckdichten Vorrichtung, wie z.B. einem Autoklaven bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise von 140 °C bis 200 °C erhitzen.

15 Neben den gewünschten Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren werden nach der Umsetzung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren als weitere Reaktionsprodukte Fluorwasserstoff und jeweils das entsprechende Monohydroperfluoralkan erhalten.

Diese Reaktionsprodukte können nach üblichen, dem Fachmann geläufigen Verfahren ggf. abgetrennt, ggf. aufgefangen und ggf. isoliert werden, beispielsweise durch Kondensation in geeigneten Kühlfallen.

20 Fluorwasserstoff und Monohydroperfluoralkane stellen selbst wertvolle chemische Rohstoffe dar, die einer sinnvollen Nutzung zugeführt werden können. So ist es u.a. möglich, den Fluorwasserstoff aufzufangen und zu rezyklieren, so daß dieser für die Umsetzung gemäß Verfahrensschritt a) zur Verfügung steht.

25 Sofern erforderlich, kann sich an die Herstellung von Bis(perfluoralkyl)-phosphinsäuren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Reinigung und ggf. Isolierung dieser Verbindungen nach üblichen, dem Fachmann geläufigen Verfahren anschließen.

30 Vorzugsweise erfolgt die Reinigung durch Destillation, vorzugsweise unter vermindertem Druck bei erhöhten Temperaturen.

Die Isolierung der jeweiligen Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure kann bevorzugt durch die Neutralisation der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren erfolgen.

- 5 Die Darstellung der Salze aus der jeweiligen Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure erfolgt durch Umsetzung mit wenigstens einer üblichen, dem Fachmann bekannten Base, vorzugsweise in Lösung.

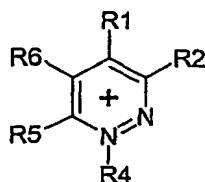
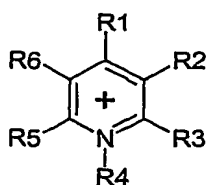
- 10 Zur Darstellung der Salze werden die Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren mit Basen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxide, Oxide, Hydride, Amide, Carbonate, Phosphine oder Amine, neutralisiert.

- 15 Nach der Neutralisation wird das anfallende Salz, in dem Fachmann bekannter Weise, aufbereitet. Das Salz kann gewaschen und anschließend getrocknet werden.

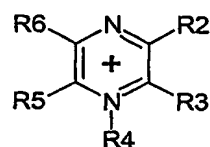
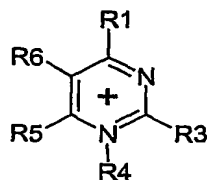
- 20 Gegenstand der Anmeldung sind auch Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren, ausgewählt aus der Gruppe der teil- und peralkylierten Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium-, Pyridinium-, Pyridazinium-, Pyrimidinium-, Pyrazinium-, Imidazolium-, Pyrazolium-, Thiazolium-, Oxazolium- und Triazoliumsalze-salze. Bevorzugt werden Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren mit einem Kation ausgewählt aus der Gruppe

25

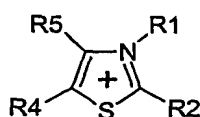
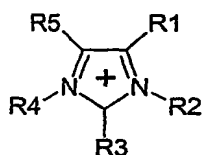
30



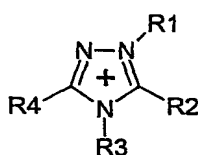
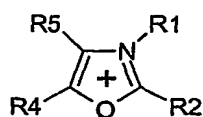
5



10



15



wobei  $R^1$  bis  $R^5$  gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

- H,
- Halogen, wobei die Halogene nicht direkt mit N verbunden werden,
- Alkylrest ( $C_1$  bis  $C_8$ ) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl,  $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ,  $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$  mit  $1 < n < 6$  und  $0 < x \leq 2n+1$  substituiert sein kann, dargestellt.

25

Überraschend wurde gefunden, daß diese Salze als ionische Flüssigkeiten, Phasen-Transfer-Katalysatoren oder Tenside verwendet werden können.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)-phosphinsäuren ermöglicht die einfache, kostengünstige und sichere Herstellung dieser Verbindungen in sehr guten Ausbeuten. Üblicherweise

werden die Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren ohne weitere aufwendige Reinigungsschritte in hoher Reinheit erhalten. Durch die Umsetzung mit Basen können Salze gewonnen werden, die bisher nicht verfügbar waren

5      Vorteilhaft ist ferner, daß die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Nebenprodukte, nämlich Fluorwasserstoff und Monohydroperfluoralkane, selbst wertvolle Rohstoffe darstellen, die einer sinnvollen Nutzung zugeführt werden können. Hierdurch wird die Umweltbelastung bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen  
10      Verfahren gering gehalten und die Kosten für das erfindungsgemäße Verfahren reduziert.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese Beispiele dienen lediglich der Erläuterung der Erfindung und schränken  
15      den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein.

20

25

30

## Beispiele

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 300 NMR  
Spektrometer bei folgenden Frequenzen aufgenommen:

300,1 MHz  $^1\text{H}$

282,4 MHz für  $^{19}\text{F}$  und

121,5 MHz für  $^{31}\text{P}$ .

### Beispiel 1:

Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$

a)

Zu 2,93 g 40 % Gew.-iger Flusssäure (entsprechend 58,6 mmol HF) in einem FEP-(Fluorethylen-Polymer)-Kolben wurden 3,53 g Wasser gegeben (entsprechend einer Gesamtmenge an Wasser in der Mischung von 294 mmol). Die so erhaltene Mischung wurde dann mit einem Eisbad gekühlt. Anschließend wurden unter Rühren mit einem Magnetrührer 25,03 g (58,7 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ , innerhalb von 3 Minuten zugegeben. Innerhalb von weiteren drei Minuten ging das Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran vollständig in Lösung und es wurde eine farblose, klare Lösung von  $\text{H}^+[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$  in Wasser erhalten.

Die so erhaltene Lösung wurde weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei einer Ölbadtemperatur von 135 bis 140 °C für 14 Stunden am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden weitere 4,83 g Wasser zu der Lösung gegeben und weitere 6 Stunden bei derselben Temperatur am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 24,81 g einer klaren Lösung erhalten.

In einer zwischengeschalteten Falle, die mit Trockeneis gekühlt wurde, wurden 3,95 g einer zweiphasigen Flüssigkeit aufgefangen. Diese Flüssigkeit enthielt 2,11 g  $C_2F_5H$ , 1,5 g HF und 0,34 g der Ausgangsverbindung Difluortris(penta-fluorethyl)phosphoran.

5

Zur Isolierung der Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure wurde wäßrige Fluorwasserstoff-Lösung aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert, dabei wurden 15,13 g von nahezu reiner Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure gewonnen. Die Ausbeute betrug 86,5 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.

10

Zur weiteren Reinigung wurde die Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure unter vermindertem Druck bei 125 Pa destilliert. Der Siedepunkt betrug 63-64 °C.

15

Die so erhaltene Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure wurde mittels  $^{19}F$ -,  $^{31}P$ - und  $^1H$ -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

$^{19}F$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton- $D_6$ , Referenz  $CCl_3F$ )

20

-80,55 s ( $CF_3$ ); -125,37 d ( $CF_2$ );  $J^2_{P,F} = 78,2$  Hz

$^1H$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton- $D_6$ , Referenz TMS)

12,71 br. s (OH)

25

$^{31}P$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton- $D_6$ , Referenz 85 Gew.-%ige  $H_3PO_4$ )

-0,03 quin;  $J^2_{P,F} = 78,3$  Hz

30

Die Werte der gefundenen chemischen Verschiebungen entsprechen den aus der Veröffentlichung von T. Mahmood, Inorganic Chemistry, 25 (1986), Seiten 3128-3131 bekannten Werten.

5 Elementaranalyse:

Gefunden: C 15,76 %; H 0,40 %

Berechnet für  $((C_2F_5)_2P(O)OH)$ : C 15,91 %; H 0,33 %

b)

- 10 Zu 0,834 g einer 40-Gew.-%-igen, wässrigen Fluorwasserstoff-Säure (entsprechend 16,7 mmol HF) in einem FEP-Kolben wurden 2,50 g Wasser gegeben (entsprechend einer Gesamtmenge an Wasser in der Mischung von 166,5 mmol). Die so erhaltene Mischung wurde dann mit einem Eisbad gekühlt. Abschließend wurden unter Rühren mit einem Magnetrührer 7,11
- 15 g (16,7 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran,  $(C_2F_5)_3PF_2$ , innerhalb von drei Minuten zugegeben. Innerhalb von weiteren drei Minuten ging das Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran vollständig in Lösung und es wurde eine farblose, klare Lösung von  $H^+[(C_2F_5)_3PF_3]^-$  in Wasser erhalten. Die Reaktionsmischung wurde bei einer Ölbadtemperatur
- 20 von 115 °C - 120 °C für 108 Stunden am Rückfluß erhitzt. Zur Isolierung der Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure wurden Wasser-HF Lösung aus der Reaktionsmischung abdestilliert, wobei 3,97 g von nahezu reiner Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure,  $(C_2F_5)_2P(O)OH$ , gewonnen wurden. Die Ausbeute betrug 78,8 %, bezogen auf das eingesetzte
- 25 Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran. Das so erhaltene Produkt wurde mittels  $^{19}F$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die entsprechenden Signale stimmten mit den unter Beispiel 1a genannten Signalen überein.

c)

2,59 g (56,2 mmol) Ethanol wurden in einem FEP-Gefäß mit einem Eisbad gekühlt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurden zuerst 0,49 g (24,5 mmol) Fluorwasserstoff (HF) langsam zu dem Ethanol gegeben und innerhalb von drei weiteren Minuten 9,59 g (22,5 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran,  $(C_2F_5)_3PF_2$ , zur Reaktionsmischung hinzugefügt. Nach dem Auflösen des Phosphorans wurden 2,21 g (122,6 mmol) Wasser zu der Lösung gegeben und Reaktionsmischung wurden bei einer Ölbadtemperatur von 120 °C für 144 Stunden am Rückfluß erhitzt (nach dem 44 Stunden wurden 2,1 g Wasser und nach 94 Stunden noch einmal 2,0 g Wasser zu der Reaktionsmischung gegeben).

Zur Isolierung der Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure wurden Ethanol-Wasser-HF Lösung aus der Reaktionsmischung abdestilliert, wobei 5,21 g von nahezu reiner Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure,  $(C_2F_5)_2P(O)OH$ , gewonnen wurden. Die Ausbeute betrug 76,6 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran. Das so erhaltene Produkt wurde mittels  $^{19}F$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die entsprechenden Signale stimmten mit den unter Beispiel 1a angegebenen Signalen überein.

### Beispiel 2:

Synthese von Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure  $(n-C_4F_9)_2P(O)OH$

a)

Zu 4,07 g einer 40-Gew.-%-igen Flusssäure (entsprechend 81,4 mmol HF) in einem FEP-(Fluorethylen-Polymer)-Kolben wurden 4,25 g Wasser gegeben (entsprechend einer Gesamtmenge an Wasser in der Mischung von 371 mmol). Die so erhaltene Mischung wurde dann mit einem Eisbad gekühlt. Anschließend wurden unter Rühren mit einem Magnetrührer 51,42

g (70,8 mmol) Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran,  $(n-C_4F_9)_3PF_2$ , innerhalb von 10 Minuten zugegeben.

5 Die so erhaltene Lösung wurde weitere 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei einer Ölbadtemperatur von 135 bis 140 °C für 11,5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden weitere 5,00 g Wasser zu der Lösung gegeben und weitere 8,5 Stunden bei derselben Temperatur am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 46,47 g einer klaren Lösung erhalten.

10 In einer zwischengeschalteten Falle, die mit Trockeneis gekühlt wurde, wurden 15,03 g einer zweiphasigen Flüssigkeit aufgefangen. Diese Flüssigkeit enthielt 13,06 g  $n-C_4F_9H$  und 1,97 g HF (obere Phase).

15 Zur Isolierung der Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure wurde wäßrige Fluorwasserstoff-Lösung aus dem Reaktionsgemisch bei einer Ölbadtemperatur von 145 °C abdestilliert, und 34,62 g nahezu reiner Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure als Feststoff gewonnen. Die Ausbeute betrug 97,4 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran.

20 Zur weiteren Reinigung wurde die Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure unter vermindertem Druck bei 125 Pa destilliert. Der Siedepunkt betrug 124 °C. Beim Abkühlen erstarrt die so erhaltene Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure zu einem Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 103-104 °C.

25

30 In der Literaturveröffentlichung von T. Mahmood, Inorganic Chemistry, 25 (1986), Seiten 3128-3131 wird die Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure als nichtflüchtige Flüssigkeit beschrieben, wobei es sich wahrscheinlich um eine hydratisierte Form dieser Verbindung handelt.

Die Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton- $\text{D}_6$ , Referenz  $\text{CCl}_3\text{F}$ )

5     -80,90 t ( $\text{CF}_3$ ); -120,50 br. s ( $\text{CF}_2$ ); -121,38 d ( $\text{CF}_2$ ); -125,58 m ( $\text{CF}_2$ );  
 $J^2_{\text{P,F}} = 79,5 \text{ Hz}$ ,  $J^4_{\text{F,F}} = 9,9 \text{ Hz}$

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton- $\text{D}_6$ , Referenz TMS)

10     9,25 br. s (OH)

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton- $\text{D}_6$ , Referenz 85 Gew.-%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

15     1,74 quin;  $J^2_{\text{P,F}} = 79,0 \text{ Hz}$

Die Werte der gefundenen chemischen Verschiebungen entsprechen den aus der Veröffentlichung von T. Mahmood, Inorganic Chemistry, 25 (1986), Seiten 3128-3131 bekannten Werten.

20     Elementaranalyse:

Gefunden: C 19,05 %; H 0,20 %

Berechnet für  $((\text{n-C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OH})$ : C 19,14 %; H 0,20 %

b)

25     Zu 1,08 g einer 40-Gew.-%-igen, wässrigen Fluorwasserstoff-Säure  
(entsprechend 21,6 mmol HF) in einem FEP-Kolben wurden 1,45 g Wasser  
gegeben (entsprechend einer Gesamtmenge an Wasser in der Mischung  
von 116,1 mmol). Die so erhaltene Mischung wurde dann mit einem Eisbad  
gekühlt. Abschließend wurden unter Rühren mit einem Magnetrührer 7,98  
30     g (15,2 mmol) Trifluorbis(n-nonafluorbutyl)phosphoran,  $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{PF}_3$ ,  
innerhalb von 10 Minuten zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15

Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei einer Ölbadtemperatur von 110°C für 35 Stunden am Rückfluß erhitzt (nach 17 Stunden wurden weitere 0,6 g Wasser und nach 25 Stunden weitere 1,2 g Wasser zu der Reaktionsmischung gegeben). Zur Isolierung der Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäure wurden Wasser-HF Lösung aus der Reaktionsmischung abdestilliert, wobei 6,34 g von nahezu reiner Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäure gewonnen wurden. Die Ausbeute betrug 83,2 %, bezogen auf das eingesetzte Trifluorbis(nonafluorbutyl)phosphoran. Das so erhaltene Produkt wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die entsprechenden Signale stimmten mit den unter Beispiel 2a genannten Signalen überein.

### Beispiel 3:

3,07 g der gemäß Beispiel 1 hergestellten Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure wurden in 50 cm<sup>3</sup> Wasser mit 7,48 g einer 20 Gew.-%igen, wäßrigen Lösung von Tetraethylammoniumhydroxid neutralisiert. Anschließend wurde das Wasser abgedampft und der so erhaltene Rückstand unter vermindertem Druck von 120 Pa bei 70 °C (Badtemperatur) getrocknet.

Es wurden 4,38 g weißer Feststoff von Tetraethylammoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat mit einem Schmelzpunkt von 100-102 °C erhalten. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, bezogen auf die eingesetzte Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure.

Das Tetraethylammoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$  ppm:  
(Lösungsmittel Aceton-D<sub>6</sub>, Referenz CCl<sub>3</sub>F)

-80,23 s (CF<sub>3</sub>); -124,90 d (CF<sub>2</sub>);  $J^2_{P,F} = 64,8$  Hz

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum; δ, ppm:

5 (Lösungsmittel Aceton-D<sub>6</sub>, Referenz TMS)

1,36 tm (CH<sub>3</sub>); 3,48 q (CH<sub>2</sub>);  $J^3_{H,H} = 7,3$  Hz

<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum; δ, ppm:

(Lösungsmittel Aceton-D<sub>6</sub>, Referenz 85 Gew.-%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

10 0,28 quin,  $J^2_{P,F} = 64,5$  Hz

Elementaranalyse:

Gefunden: C 33,36 %; H 4,60 %; N 3,22 %

Berechnet für (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(O)ON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>: C 33,42 %; H 4,67 %; N 3,25 %

15

#### Beispiel 4:

2,52 g der gemäß Beispiel 1 hergestellten

Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure wurden in 20 cm<sup>3</sup> Wasser mit 0,577 g

20

Kaliumcarbonat neutralisiert. Anschließend wurde das Wasser verdampft und der so erhaltene Rückstand unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100 °C getrocknet. Es wurden 2,83 g weißer

Feststoff von Kaliumbis(pentafluorethyl)phosphinat erhalten. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, bezogen auf die eingesetzte

25

Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure. Das Salz zersetzte sich bei einer Temperatur von 203-205 °C.

Das Kaliumbis(pentafluorethyl)phosphinat wurde mittels <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

30

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum; δ, ppm:

(Lösungsmittel Aceton-D<sub>6</sub>, Referenz CCl<sub>3</sub>F)  
-80,40 m (CF<sub>3</sub>); -125,11 d (CF<sub>2</sub>); J<sup>2</sup><sub>P,F</sub>=67,4 Hz

- 5     <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum; δ, ppm:  
(Lösungsmittel Aceton-D<sub>6</sub>, Referenz 85 Gew.-%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)  
0,73 quin; J<sup>2</sup><sub>P,F</sub> = 67,2 Hz

Elementaranalyse:

- 10    Gefunden: C 14,6 %;  
Berechnet für (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(O)OK: C 14,13 %

#### Beispiel 5:

- 15    4,00 g der gemäß Beispiel 2 hergestellten Bis(n-nonafluorbutyl)-  
phosphinsäure wurden in 50 cm<sup>3</sup> Wasser mit 5,86 g einer 20 Gew.-%-igen  
wäßrigen Lösung von Tetraethylammoniumhydroxid neutralisiert. Hierbei  
bildete sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert und bei vermindertem  
Druck von 120 Pa und einer Badtemperatur von 70 °C getrocknet wurde.
- 20    Es wurden 4,93 g weißer Feststoff von Tetraethylammoniumbis-(n-  
nonafluorbutyl)phosphinat mit einem Schmelzpunkt von 99-100 °C  
erhalten. Die Ausbeute betrug 98 %, bezogen auf die eingesetzte  
Bis(n-nonafluorethyl)phosphinsäure.
- 25    Das Tetraethylammoniumbis(n-nonafluorbutyl)phosphinat wurde mittels  
<sup>19</sup>F-, <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse  
charakterisiert:
- 30    <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum; δ, ppm:  
(Lösungsmittel Aceton-D<sub>6</sub>, Referenz CCl<sub>3</sub>F)

-80,75 tt ( $\text{CF}_3$ ); -120,35 m ( $\text{CF}_2$ ); -121,17 dm ( $\text{CF}_2$ ); -125,30 m ( $\text{CF}_2$ );  $J_{\text{P,F}}^2 = 65,0 \text{ Hz}$ ;  $J_{\text{F,F}}^4 = 9,9 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{F,F}} = 3,1 \text{ Hz}$

5

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:  
(Lösungsmittel Aceton- $\text{D}_6$ , Referenz TMS)  
1,37 tm ( $\text{CH}_3$ ); 3,48 q ( $\text{CH}_2$ );  $J_{\text{H,H}}^3 = 7,3 \text{ Hz}$

10

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:  
(Lösungsmittel Aceton- $\text{D}_6$ , Referenz 85 Gew.-%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  
1,70 quin;  $J_{\text{P,F}}^2 = 64,9 \text{ Hz}$

Elementaranalyse:

15

Gefunden: C 30,32 %; H 3,05 %, N 2,10  
Berechnet für  $(n\text{-C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{ON}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ : C 30,44 %; H 3,19 %, N 2,22

### Beispiel 6:

20

1,93 g (6,39 mmol) der gemäß Beispiel 1 hergestellten Bis(pentafluorethyl)-phosphinsäure wurden in 50  $\text{cm}^3$  Wasser mit einer Lösung von 0,371 g (3,19 mmol) 1,6-Diaminohexan in 15  $\text{cm}^3$  Wasser neutralisiert.

Das Wasser wurde abgedampft und der so erhaltene Rückstand unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100 °C

25

getrocknet. Es wurden 2,21 g weißer Feststoff von Hexamethylen-1,6-Diammoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat mit einem Schmelzpunkt von 208-210 °C erhalten. Die Ausbeute betrug 96,1 %, bezogen auf die eingesetzte Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure.

30

Das Hexamethylen-1,6-Diammoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

5  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel DMSO- $\text{D}_6$ , Referenz  $\text{CCl}_3\text{F}$ )

-79,59 m ( $\text{CF}_3$ ); -124,66 ppm d ( $\text{CF}_2$ );  $J^2_{\text{P,F}} = 65,6 \text{ Hz}$

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$  ppm:

(Lösungsmittel DMSO- $\text{D}_6$ , Referenz TMS)

10 1,30 m ( $2\text{CH}_2$ ); 1,51 m ( $2\text{CH}_2$ ); 2,76 m ( $2\text{CH}_2$ ), 7,53 br. s ( $2\text{NH}_3^+$ )

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel DMSO- $\text{D}_6$ , Referenzsubstanz 85 Gew.-%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

-2,15 quin;  $J^2_{\text{P,F}} = 65,5 \text{ Hz}$

15

Elementaranalyse:

Gefunden: C 23,61 %; H 2,49 %, N: 4,07 %

Berechnet für  $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]_2^{2-} [\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]^{2+}$  C 23,35 %; H 2,52 %;  
N 3,89 %

20

### Beispiel 7:

2,80 g (5,58 mmol) der gemäß Beispiel 2 hergestellten Bis(n-nonafluorbutyl)-phosphinsäure wurden in 50  $\text{cm}^3$  Wasser mit einer Lösung  
25 von 0,324 g

(2,79 mmol) 1,6-Diaminohexan in 15  $\text{cm}^3$  Wasser neutralisiert.

Hierbei bildete sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert und unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100 °C getrocknet wurde. Es wurden 2,87 g weißer Feststoff von Hexamethylen-

30

1,6-Diammoniumbis(n-nonafluorbutyl)-phosphinat mit einem Schmelzpunkt

> 250 °C erhalten. Die Ausbeute betrug 92 %, bezogen auf die eingesetzte Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure.

5 Das Hexamethylen-1,6-Diammoniumbis(n-nonafluorbutyl)phosphinat wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

10  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:  
(Lösungsmittel DMSO- $\text{D}_6$ , Referenz  $\text{CCl}_3\text{F}$ )  
-80,03 t ( $\text{CF}_3$ ); -120,46 m ( $\text{CF}_2$ ); -121,28 dm ( $\text{CF}_2$ ), -125,11 m ( $\text{CF}_2$ ),  
 $J^2_{\text{P,F}} = 65,6 \text{ Hz}$ ,  $J^4_{\text{F,F}} = 9,5 \text{ Hz}$

15  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:  
(Lösungsmittel DMSO- $\text{D}_6$ , Referenz TMS)  
1,29 m ( $2\text{CH}_2$ ); 1,51 m ( $2\text{CH}_2$ ); 2,76 m ( $2\text{CH}_2$ ), 7,61 br. s ( $2\text{NH}_3^+$ )

20  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:  
(Lösungsmittel DMSO- $\text{D}_6$ , Referenz 85 Gew.-%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  
-0,76 quin;  $J^2_{\text{P,F}} = 65,5 \text{ Hz}$

Elementaranalyse:

Gefunden: C 23,76 %; H 1,58 %; N 2,48 %  
25 Berechnet für:  $[(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]_2^{2-} [\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]^{2+}$  C 25,59; H 1,62 %;  
N 2,50 %

Beispiel 8:

30 2,23 g (4,44 mmol) der gemäß Beispiel 2 hergestellten Bis(n-nonafluorbutyl)-phosphinsäure wurden in 50  $\text{cm}^3$  Wasser mit einer Lösung

von 1,20 g (4,45 mmol) Tri-n-Hexylamin in 20 cm<sup>3</sup> eines 1:1 (Vol/Vol) Wasser/Ethanol-Gemisches neutralisiert. Anschließend wurden 15 cm<sup>3</sup> Ethanol zugegeben und 5 Minuten am Rückfluß gekocht.

- 5 Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bildete sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert und unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 60 °C getrocknet wurde. Es wurden 3,22 g weißer Feststoff von Tri-n-Hexylammoniumbis(n-nonafluorbutyl)phosphinat mit einem Schmelzpunkt von 74-75 °C erhalten. Die Ausbeute betrug 93,9 %, bezogen auf die eingesetzte Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure.
- 10 Das Tri-n-Hexylammoniumbis(n-nonafluorbutyl)phosphinat wurde mittels <sup>19</sup>F-, <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum; δ, ppm:

- 15 (Lösungsmittel Aceton-D<sub>6</sub>, Referenz CCl<sub>3</sub>F)  
-80,82 tt (CF<sub>3</sub>); -120,36 m (CF<sub>2</sub>); -121,32 dm (CF<sub>2</sub>), -125,53 m (CF<sub>2</sub>);  
 $J^2_{P,F} = 70,1$  Hz;  $J^4_{F,F} = 9,9$  Hz,  $J_{F,F} = 3,0$  Hz

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum; δ, ppm:

- 20 (Lösungsmittel Aceton-D<sub>6</sub>, Referenz TMS)  
0,89 m (3CH<sub>2</sub>); 1,35 m (9CH<sub>2</sub>); 1,82 m (3CH<sub>2</sub>); 3,21 m (2CH<sub>2</sub>); 9,62 br. s (NH<sup>+</sup>)

<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum; δ, ppm:

- 25 (Lösungsmittel Aceton-D<sub>6</sub>, Referenz 85 Gew.-%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)  
1,76 quin;  $J^2_{P,F} = 70,1$  Hz

Elementaranalyse:

- Gefunden: C 40,51 %; H 5,20 %; N 1,80 %
- 30 Berechnet für (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)P(O)O<sup>-</sup>HN(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>3</sub>: C 40,45 %; H 5,22%; N 1,82 %

**Beispiel 9:**

1,55 g (3,09 mmol) der gemäß Beispiel 2 hergestellten Bis(n-nonafluorbutyl)phosphosinsäure werden in 15 cm<sup>3</sup> Wasser mit einer Lösung  
5 von 1,20 g (3,09 mmol) Triphenyl-Benzylphosphoniumchlorid in 30 cm<sup>3</sup>  
Wasser gemischt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei bildete  
sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert und unter verminderten Druck  
bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 60 °C getrocknet wird. Es werden  
2,50 g weißer Feststoff von Triphenyl-Benzylphosphoniumbis(n-  
10 nonafluorbutyl)phosphinat mit einem Schmelzpunkt von 138-139 °C  
erhalten. Die Ausbeute beträgt 95,1 % auf die eingesetzte Bis(n-  
nonafluorbutyl)phosphinsäure.

Triphenylbenzylphosphoniumbis(n-nonafluorbutyl)phosphinat wird mittels  
15 <sup>19</sup>F-, <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse  
charakterisiert:

<sup>19</sup>F NMR spectrum,  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel: Aceton-D<sub>6</sub> ; Referenz: CCl<sub>3</sub>F):

20 -80.76 t (CF<sub>3</sub>); -120.36 m (CF<sub>2</sub>); -121.21 dm (CF<sub>2</sub>); -125.38 m (CF<sub>2</sub>) ;  
 $J^2_{P,F}=65.9$  Hz,  $J^4_{F,F}=9.9$  Hz.

<sup>1</sup>H NMR spectrum,  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel: Aceton-D<sub>6</sub> ; Referenz: TMS):

25 5.22 d (CH<sub>2</sub>, PhCH<sub>2</sub>) ; 7.11-7.17 m (2H, PhCH<sub>2</sub>) ; 7.19-7.27 m (2H,  
PhCH<sub>2</sub>)

7.30-7.37 m (iH, PhCH<sub>2</sub>) ; 7.72-7.87 m (12H, 3Ph) ; 7.91-7.99 m (3H, 3Ph)  
 $J^2_{P,H}=15.1$  Hz.

30 <sup>31</sup>P NMR spectrum,  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel: Aceton-D<sub>6</sub> ; Referenz: 85 Gew.-%ige H<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):

1.78 quin; 25.68 br.s ;  $J_{P,F}^2=65.8\text{Hz}$ .

Elementaranalyse:

Gefunden: C 46.10%; H 2.48%.

5 Berechnet für  $[(C_4F_9)_2P(O)O]^- [(C_6H_5)_3C_6H_5CH_2P]^+$ : C 46.39 % ; H 2.60 %.

Beispiel 10:

10 Zu 4,05 g (11,9 mmol) der gemäß Beispiel 4 hergestellten Kalium-bis(pentafluoroethyl)phosphinat in  $15\text{ cm}^3$  Wasser wird unter ständigem Rühren eine Lösung von 2,08 g (11,9 mmol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchloride in  $3\text{ cm}^3$  Wasser bei Raumtemperatur gegeben. Hierbei bildete sich ein öliges Niederschlag. Das Wasser wird unter vermindertem Druck abgedampft und der so erhaltene Rückstand unter  
15 vermindertem Druck von 120 Pa und einer Badtemperatur von  $60^\circ\text{C}$  für 1 Stunde getrocknet. Anschließend werden  $10\text{ cm}^3$  Isopropylalkohol zum Rückstand gegeben und ein weißer Niederschlag abfiltriert, der zwei Mal mit  $5\text{ cm}^3$  Isopropylalkohol gewaschen wird. Der Isopropylalkohol wird unter vermindertem Druck abgedampft und der so erhaltene Rückstand unter  
20 vermindertem Druck von 120 Pa und einer Badtemperatur von  $80^\circ\text{C}$  für 2 Stunden getrocknet.

Es werden 4.99 g einer öliges Flüssigkeit von 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(pentafluoroethyl)phosphinat gewonnen. Die Ausbeute beträgt 95,4 % , bezogen auf das eingesetzte  
25 Kaliumbis(pentafluoroethyl)-phosphinat.  
1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(pentafluoroethyl)phosphinat wurde mittels  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert:

$^{19}\text{F}$  NMR spectrum, ppm :

30 (Lösungsmittel: Acetonitril- $\text{D}_3$  ; Referenz:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ):  
-80,19 m ( $\text{CF}_3$ ) ; -124,93 d ( $\text{CF}_2$ ) ;  $J_{P,F}^2 = 66.9\text{ Hz}$  .

$^1\text{H}$  NMR spectrum, ppm:

(Lösungsmittel: Acetonitril- $\text{D}_3$  ; Referenz: TMS):

0,93 t (3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,33 tq (2H,  $\text{CH}_2$ ) ; 1,83 tt (2H,  $\text{CH}_2$ ) ; 3,87 s (3H,  $\text{CH}_3$ ) ;

4,17 t (2H,  $\text{CH}_2$ ) ; 7.48 dd (1H) ; 7.54 dd (1H) ; 8.99 s (1H) ;  $J^3_{\text{H,H}} = 1.6 \text{ Hz}$  ;

5  $J^3_{\text{H,H}} = 7.3 \text{ Hz}$  ;  $J^3_{\text{H,H}} = 7.6 \text{ Hz}$ .

$^{31}\text{P}$  NMR spectrum, ppm:

(Lösungsmittel: Acetonitril- $\text{D}_3$  ; Referenz: 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):

-1.86 quin ;  $J^2_{\text{P,F}} = 66.8 \text{ Hz}$ .

10

15

20

25

30

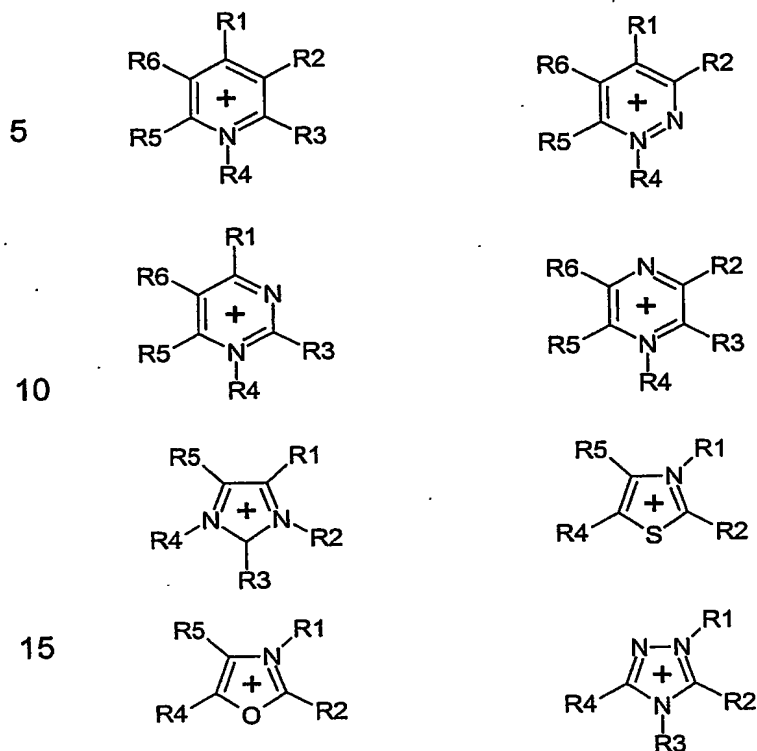
## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren bzw.  
 5 deren Salzen umfassend zumindest die folgenden Verfahrensschritte:
- a) Umsetzung wenigstens eines  
 Difluortris(perfluoralkyl)phosphorans oder wenigstens eines  
 10 Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphorans mit Fluorwasserstoff in  
 einem geeigneten Reaktionsmedium, und
- b) Erhitzen des gemäß a) erhaltenen Reaktionsgemisches.
2. Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren  
 15 bzw. deren Salzen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
 daß die Salze durch anschließende Neutralisation dargestellt  
 werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als  
 20 Difluortris(perfluoralkyl)phosphoran oder  
 Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphoran eine Verbindung der  
 allgemeinen Formel I
- $$(C_n F_{2n+1})_m PF_{5-m}$$
- 25 eingesetzt wird, worin  $1 \leq n \leq 8$ , vorzugsweise  $1 \leq n \leq 4$  und m  
 jeweils = 2 oder 3 bedeutet.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als  
 30 Difluortris(perfluoralkyl)phosphoran eine Verbindung ausgewählt  
 aus der Gruppe bestehend aus  
 Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran, Difluortris(n-

nonafluorbutyl)phosphoran und Difluortris(n-heptafluorpropyl)phosphoran eingesetzt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als  
5 Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphoranverbindung  
Trifluorbis-(n-nonafluorbutyl)phosphoran eingesetzt wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
10 Temperatur während des Erhitzens gemäß Verfahrensschritt b)  
Raumtemperatur bis 150 °C, vorzugsweise 100 °C bis 145 °C,  
besonders bevorzugt 135 bis 140 °C, beträgt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
15 Dauer des Erhitzens gemäß Verfahrensschritt b) 1 bis 150  
Stunden, vorzugsweise 10 bis 25 Stunden, besonders bevorzugt  
18 bis 22 Stunden beträgt.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das  
20 Reaktionsmedium Wasser oder ein auf Wasser basierendes  
Gemisch ist.
9. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur  
25 Darstellung der Salze Basen, vorzugsweise Hydroxide, Oxide,  
Hydride, Amide, Carbonate, Phosphine oder Amine, verwendet  
werden.
10. Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren ausgewählt aus der  
30 Gruppe der teil- und peralkylierten Ammonium-, Phosphonium-,  
Sulfonium-, Pyridinium-, Pyridazinium-, Pyrimidinium-, Pyrazinium-,  
Imidazolium-, Pyrazolium-, Thiazolium-, Oxazolium- und  
Triazoliumsalze-salze.

11. Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren gemäß Anspruch 10, mit einem Kation ausgewählt aus der Gruppe



wobei  $R^1$  bis  $R^5$  gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

- H,
- Halogen, wobei die Halogene nicht direkt mit N verbunden werden,
- Alkylrest ( $C_1$  bis  $C_8$ ) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl,  $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ,  $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$  mit  $1 < n < 6$  und  $0 < x \leq 2n+1$  substituiert sein kann.

12. Verwendung der Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren gemäß Anspruch 10 oder 11 als ionische Flüssigkeiten.

13. Verwendung der Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren gemäß Anspruch 10 oder 11 als Phasen-Transfer-Katalysator oder Tenside.

5

10

15

20

25

30

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/E 3/02740

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F9/30 C07C211/62 C07F9/54 C07D233/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | YAGUPOL' SKII L M: "Electrochemical fluorination of trialkylphosphine oxides"<br>JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY OF THE USSR,<br>CONSULTANTS BUREAU, NEW YORK, NY, US,<br>vol. 54, no. 4, PART 1,<br>April 1984 (1984-04), pages 692-695,<br>XP002125736<br>ISSN: 0022-1279<br>the whole document<br>-----<br>-/-- | 1-9                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 2003

Date of mailing of the international search report

23/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/E 8/02740

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 15,<br>12 April 1976 (1976-04-12)<br>Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 105768,<br>SEMENII, V. YA. ET AL: "Bis<br>(perfluoroalkyl)phosphinic acids"<br>XP002246199<br>cited in the application<br>abstract<br>& SU 498 311 T (INSTITUTE OF ORGANIC<br>CHEMISTRY, ACADEMY OF SCIENCES, UKRAINIAN<br>S.S.R.,) 5 January 1976 (1976-01-05) | 1-9                   |
| A          | MAHMOOD, TARIQ ET AL: "Comparative study<br>of tris(trifluoromethyl) phosphine oxide,<br>tris(nonafluorobutyl) phosphine oxide and<br>fluorobis(nonafluorobutyl) phosphine oxide<br>with ammonia and amines"<br>INORGANIC CHEMISTRY (1988), 27(17),<br>2913-16 ,<br>1988, XP001148249<br>cited in the application<br>the whole document                                   | 1-9                   |
| X          | PAVLENKO N.V. ET AL.: "Esters of<br>bis(perfluoroalkyl)phosphinic acids"<br>JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR.,<br>vol. 59, no. 3,<br>20 August 1989 (1989-08-20), pages<br>474-476, XP002246156<br>CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK., US<br>Verbindungen IX und X  | 10,11                 |
| P,A        | WO 03 002579 A (MERCK PATENT GMBH)<br>9 January 2003 (2003-01-09)<br>cited in the application<br>the whole document   | 1-9                   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/E03/02740

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)       | Publication<br>date      |
|---|---------------------|----------------------------------|--------------------------|
| SU 498311                                 | T                   | NONE                             |                          |
| WO 03002579                               | A                   | DE 10130940 A1<br>WO 03002579 A1 | 16-01-2003<br>09-01-2003 |

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EU/03/02740

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F9/30 C07C211/62 C07F9/54 C07D233/58

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F C07C C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A          | YAGUPOL' SKII L M: "Electrochemical fluorination of trialkylphosphine oxides"<br>JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY OF THE USSR,<br>CONSULTANTS BUREAU, NEW YORK, NY, US,<br>Bd. 54, Nr. 4, PART 1,<br>April 1984 (1984-04), Seiten 692-695,<br>XP002125736<br>ISSN: 0022-1279<br>das ganze Dokument<br>---<br>-/-- | 1-9                |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Juli 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beslier, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Patentsymbol

PCT/E 02740

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A          | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 15,<br>12. April 1976 (1976-04-12)<br>Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 105768,<br>SEMENII, V. YA. ET AL: "Bis<br>(perfluoroalkyl)phosphinic acids"<br>XP002246199<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Zusammenfassung<br>& SU 498 311 T (INSTITUTE OF ORGANIC<br>CHEMISTRY, ACADEMY OF SCIENCES, UKRAINIAN<br>S.S.R.,) 5. Januar 1976 (1976-01-05)<br>--- | 1-9                |
| A          | MAHMOOD, TARIQ ET AL: "Comparative study<br>of tris(trifluoromethyl) phosphine oxide,<br>tris(nonafluorobutyl) phosphine oxide and<br>fluorobis(nonafluorobutyl) phosphine oxide<br>with ammonia and amines"<br>INORGANIC CHEMISTRY (1988), 27(17),<br>2913-16,<br>1988, XP001148249<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>---  | 1-9                |
| X          | PAVLENKO N.V. ET AL.: "Esters of<br>bis(perfluoroalkyl)phosphinic acids"<br>JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR.,<br>Bd. 59, Nr. 3,<br>20. August 1989 (1989-08-20), Seiten<br>474-476, XP002246156<br>CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK., US<br>Verbindungen IX und X<br>---   | 10,11              |
| P,A        | WO 03 002579 A (MERCK PATENT GMBH)<br>9. Januar 2003 (2003-01-09)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>-----   | 1-9                |

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die in der Patentfamilie gehören

Internationaler Patentzeichen

PCT/EP 03/02740

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| SU 498311  | T                             | KEINE                             |                               |
| WO 03002579  | A                             | DE 10130940 A1<br>WO 03002579 A1  | 16-01-2003<br>09-01-2003      |